

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/019770

International filing date: 24 December 2004 (24.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-209002
Filing date: 15 July 2004 (15.07.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 February 2005 (17.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

24.12.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 7 月 1 5 日
Date of Application:

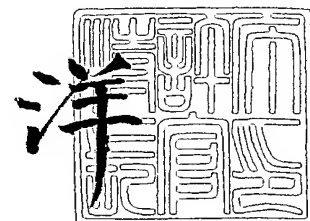
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 2 0 9 0 0 2
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 2 0 9 0 0 2]

出 願 人 三井化学株式会社
Applicant(s):

2 0 0 5 年 2 月 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



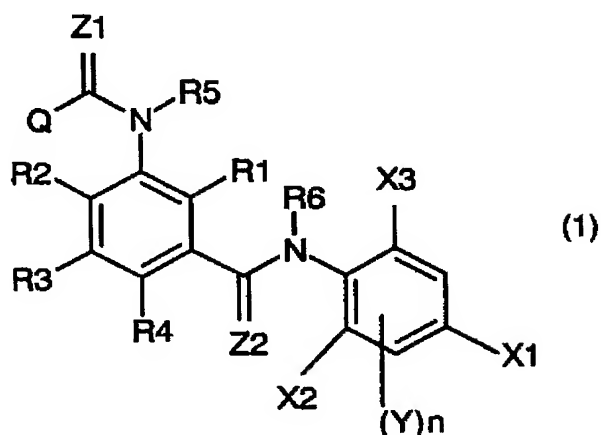
【書類名】 特許願
【整理番号】 P0003421
【提出日】 平成16年 7月15日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 A01N 43/00
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県茂原市東郷 1 1 4 4 三井化学株式会社内
 【氏名】 甲斐 章義
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県茂原市東郷 1 1 4 4 三井化学株式会社内
 【氏名】 脇田 健夫
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県茂原市東郷 1 1 4 4 三井化学株式会社内
 【氏名】 吉田 圭
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県茂原市東郷 1 1 4 4 三井化学株式会社内
 【氏名】 加藤 紘子
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県茂原市東郷 1 1 4 4 三井化学株式会社内
 【氏名】 高橋 清
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県茂原市東郷 1 1 4 4 三井化学株式会社内
 【氏名】 河原 信行
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県茂原市東郷 1 1 4 4 三井化学株式会社内
 【氏名】 野村 路一
【発明者】
 【住所又は居所】 千葉県茂原市東郷 1 1 4 4 三井化学株式会社内
 【氏名】 大同 英則
【特許出願人】
 【識別番号】 000005887
 【氏名又は名称】 三井化学株式会社
 【代表者】 中西 宏幸
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 005278
 【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

一般式 (1) (化 1)

【化 1】



式中、Z1、Z2は互いに独立して、酸素原子または硫黄原子を示し、R1、R2、R3、R4は互いに独立して、水素原子、C1～C3アルキル基、トリフルオロメチル基、ヒドロキシ基、アミノ基、またはハロゲン原子を示し、R5、R6は互いに独立して水素原子、C1～C3アルキル基、またはC1～C4アルキルカルボニル基を示し、Yは水素原子、C1～C3アルキル基、またはハロゲン原子を示し、nは1または2であり、X1はC1～C6パーフルオロアルキルチオ基、C1～C6パーフルオロアルキルスルフィニル基、またはC1～C6パーフルオロアルキルスルホニル基を示し、X2、X3は互いに独立してC1～C3アルキル基、トリフルオロメチル基、またはハロゲン原子を示し、Qはフェニル基、或いは、ハロゲン原子、C1～C3アルキル基、C1～C3ハロアルキル基、C1～C3アルコキシ基、C1～C3ハロアルコキシ基、C1～C3アルキルチオ基、C1～C3ハロアルキルチオ基、C1～C3アルキルスルフィニル基、C1～C3ハロアルキルスルフィニル基、C1～C3アルキルスルホニル基、C1～C3ハロアルキルスルホニル基、C1～C4アルキルアミノ基、ジC1～C4アルキルアミノ基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、C1～C4アルキルカルボニル基、C1～C4アルキルカルボニルオキシ基、C1～C4アルコキシカルボニル基、フェニル基から選択される1以上の同一または異なっている良い置換基を有する置換フェニル基、ナフチル基、複素環基（ここでの複素環基とはピリジル基、ピリジン-N-オキシド基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、ピラジニル基、フリル基、チエニル基、オキサゾリル基、イソキサゾリル基、オキサジアゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、イミダゾリル基、トリアゾリル基、ピロール基、ピラゾリル基、またはテトラゾリル基を示す。）、或いは、ハロゲン原子、C1～C3アルキル基、C1～C3ハロアルキル基、C1～C3アルコキシ基、C1～C3ハロアルコキシ基、C1～C3アルキルチオ基、C1～C3ハロアルキルチオ基、C1～C3アルキルスルフィニル基、C1～C3ハロアルキルスルフィニル基、C1～C3アルキルスルホニル基、C1～C3ハロアルキルスルホニル基、C1～C4アルキルアミノ基、ジC1～C4アルキルアミノ基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、C1～C4アルキルカルボニル基、C1～C4アルキルカルボニルオキシ基、C1～C4アルコキシカルボニル基、フェニル基から選択される1以上の同一または異なっている良い置換基を有する置換複素環基（複素環基は前記と同じものを示す。但し、置換複素環基がピリジル基である場合、選択される置換基からヒドロキシ基を除く。）を示す。} で表される化合物。

【請求項 2】

一般式 (1) において、R1は水素原子、ヒドロキシ基、またはフッ素原子を示し、R2は水素原子、ヒドロキシ基、フッ素原子、または塩素原子を示し、R3は水素原子、メチル基、トリフルオロメチル基、またはアミノ基を示し、R4は水素原子を示す請求項 1 に記載の化合物。

【請求項 3】

一般式(1)において、Qはフェニル基、同一または異なっても良く、ハロゲン原子、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、トリフルオロメトキシ基、ジメチルアミノ基、シアノ基、ニトロ基、フェニル基から選択される1から3個の置換基を有する置換フェニル基、ナフチル基、複素環基(ここでの複素環基とは、ピリジル基、ピリミジニル基、ピリダジル基、ピラジル基、フリル基、チエニル基、ピラゾリル基を示す。)、ハロゲン原子、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、トリフルオロメトキシ基、ジメチルアミノ基、シアノ基、ニトロ基、フェニル基から選択される1から3個の置換基を有する置換複素環基(ここでの複素環基とは、ピリジル基、ピリミジニル基、ピリダジル基、ピラジル基、フリル基、チエニル基、ピラゾリル基を示す。)であることを示す請求項2に記載の化合物。

【請求項4】

一般式(1)において、X1はC2~C4パーフルオロアルキルチオ基、C2~C4パーフルオロアルキルスルフィニル基、またはC2~C4パーフルオロアルキルスルホニル基を示し、X2、X3は互いに独立して、C1~C3アルキル基、またはハロゲン原子を示し、Yは水素原子を示す請求項3に記載の化合物。

【請求項5】

一般式(1)において、R1は水素原子、フッ素原子を示し、R2、R3、R4は水素原子を示す請求項4に記載の化合物。

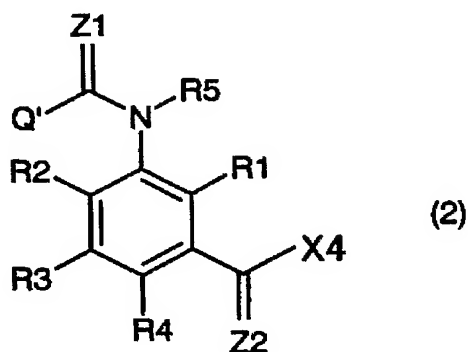
【請求項6】

請求項1~請求項5の何れか一項に記載の化合物を有効成分として含有することを特徴とする農園芸用有害生物防除剤。

【請求項7】

一般式(2)(化2)

【化2】



{式中、Z1、Z2、R1、R2、R3、R4及びR5は請求の範囲第1項と同意義を有し、Q'はフェニル基、或いは、ハロゲン原子、C1~C3アルキル基、C1~C3ハロアルキル基、C1~C3アルコキシ基、C1~C3ハロアルコキシ基、C1~C3アルキルチオ基、C1~C3ハロアルキルチオ基、C1~C3アルキルスルフィニル基、C1~C3ハロアルキルスルフィニル基、C1~C3アルキルスルホニル基、C1~C3ハロアルキルスルホニル基、C1~C4アルキルアミノ基、シアノ基、ニトロ基、C1~C4アルキルカルボニル基、C1~C4アルキルカルボニルオキシ基、C1~C4アルコキシカルボニル基、フェニル基から選択される1以上の同一または異なっても良い置換基を有する置換フェニル基(但し、3-ニトロフェニル基を除く)、ナフチル基、複素環基(ここでの複素環基とはピリジル基、ピリジン-N-オキシド基、ピリミジニル基、ピリダジル基、ピラジル基、フリル基、チエニル基、オキサゾリル基、イソキサゾリル基、オキサジアゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、イミダゾリル基、トリアゾリル基、ピロール基、ピラゾリル基、またはテトラゾリル基を示す。)、或いは、ハロゲン原子、C1~C3アルキル基、C1~C3ハロアルキル基、C1~C3アルコキシ基、C1~C3ハロアルコキシ基、C1~C3アルキルチオ基、C1~C3ハロアルキルチオ基、C1~C3アルキルスルフィニル基、C1~C3ハロアルキルスルフィニル基、C1~C3アルキルスルホニル基、C1~

C3ハロアルキルスルホニル基、ジC1~C4アルキルアミノ基、シアノ基、ニトロ基、C1~C4アルキルカルボニル基、C1~C4アルキルカルボニルオキシ基、C1~C4アルコキシカルボニル基、フェニル基から選択される1以上の同一または異なっても良い置換基を有する置換複素環基（複素環基は前記と同じものを示す。但し、置換複素環基がピリジル基である場合、選択される置換基からヒドロキシ基を除く。）、X4はハロゲン原子であることを示す。} で表される化合物。

【書類名】明細書

【発明の名称】アミノ安息香酸アニリド誘導体、その中間体及びそれを含有する農園芸用有害生物防除剤

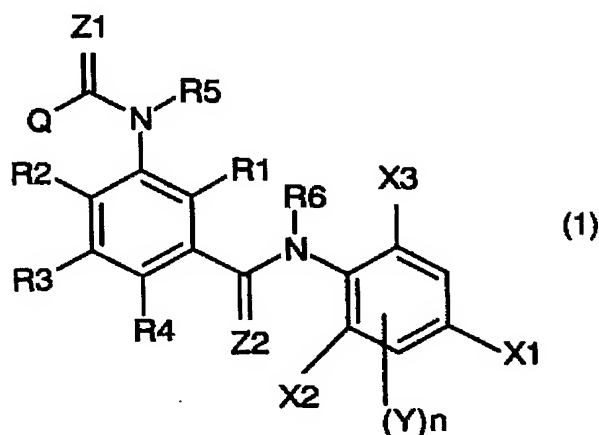
【技術分野】

【0001】

本発明は、一般式(1)(化1)

【0002】

【化1】



【0003】

{式中、Z1、Z2は互いに独立して、酸素原子または硫黄原子を示し、R1、R2、R3、R4は互いに独立して、水素原子、C1～C3アルキル基、トリフルオロメチル基、ヒドロキシ基、アミノ基、またはハロゲン原子を示し、R5、R6は互いに独立して水素原子、C1～C3アルキル基、またはC1～C4アルキルカルボニル基を示し、Yは水素原子、C1～C3アルキル基、またはハロゲン原子を示し、nは1または2であり、X1はC1～C6パーフルオロアルキルチオ基、C1～C6パーフルオロアルキルスルフィニル基、またはC1～C6パーフルオロアルキルスルホニル基を示し、X2、X3は互いに独立してC1～C3アルキル基、トリフルオロメチル基、またはハロゲン原子を示し、Qはフェニル基、或いは、ハロゲン原子、C1～C3アルキル基、C1～C3ハロアルキル基、C1～C3アルコキシ基、C1～C3ハロアルコキシ基、C1～C3アルキルチオ基、C1～C3ハロアルキルチオ基、C1～C3アルキルスルフィニル基、C1～C3ハロアルキルスルフィニル基、C1～C3アルキルスルホニル基、C1～C3ハロアルキルスルホニル基、C1～C4アルキルアミノ基、ジC1～C4アルキルアミノ基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、C1～C4アルキルカルボニル基、C1～C4アルキルカルボニルオキシ基、C1～C4アルコキシカルボニル基、フェニル基から選択される1以上の同一または異なっている良い置換基を有する置換フェニル基、ナフチル基、複素環基(ここでの複素環基とはピリジル基、ピリジン-N-オキシド基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、ピラジニル基、フリル基、チエニル基、オキサゾリル基、イソキサゾリル基、オキサジアゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、イミダゾリル基、トリアゾリル基、ピロール基、ピラゾリル基、またはテトラゾリル基を示す。)、或いは、ハロゲン原子、C1～C3アルキル基、C1～C3ハロアルキル基、C1～C3アルコキシ基、C1～C3ハロアルコキシ基、C1～C3アルキルチオ基、C1～C3ハロアルキルチオ基、C1～C3アルキルスルフィニル基、C1～C3ハロアルキルスルフィニル基、C1～C3アルキルスルホニル基、C1～C3ハロアルキルスルホニル基、C1～C4アルキルアミノ基、ジC1～C4アルキルアミノ基、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキシ基、C1～C4アルキルカルボニル基、C1～C4アルキルカルボニルオキシ基、C1～C4アルコキシカルボニル基、フェニル基から選択される1以上の同一または異なっている良い置換基を有する置換複素環基(複素環基は前記と同じものを示す。但し、置換複素環基がピリジル基である場合、選択される置換基からヒドロキシ基を除く。)を示す。}で表される化合物、その中間体および該化合物を有効成分として含有する農園芸用有害生物防除剤ならびにその使用方法

に関するものである。

【背景技術】

【0004】

WO2000-007980 公報には、アミノ安息香酸アニリド誘導体が医薬用途としての化合物として記載されているが、殺虫活性を有することを示す記載はなく、また、アニリン部分の構造が全く異なっており、本発明の特許請求の範囲と異なることは明らかである。

【0005】

【特許文献 1】 WO2000-007980 公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明の目的は、高い効果を有する農園芸用有害生物防除剤を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

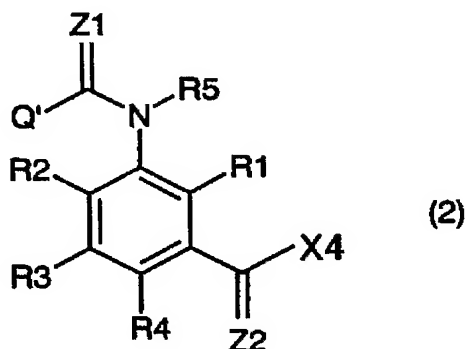
【0007】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、本発明の一般式 (1) (化 1) で表される文献未記載の新規化合物を見出し、農園芸用有害生物防除剤としての用途を見出すことにより本発明の完成に至ったものである。

また、本発明は、一般式 (2) (化 2)

【0008】

【化 2】



【0009】

{式中、Z1、Z2、R1、R2、R3、R4及びR5は請求の範囲第 1 項と同意義を有し、Q' はフェニル基、或いは、ハロゲン原子、C1~C3アルキル基、C1~C3ハロアルキル基、C1~C3アルコキシ基、C1~C3ハロアルコキシ基、C1~C3アルキルチオ基、C1~C3ハロアルキルチオ基、C1~C3アルキルスルフィニル基、C1~C3ハロアルキルスルフィニル基、C1~C3アルキルスルホニル基、C1~C3ハロアルキルスルホニル基、ジC1~C4アルキルアミノ基、シアノ基、ニトロ基、C1~C4アルキルカルボニル基、C1~C4アルキルカルボニルオキシ基、C1~C4アルコキシカルボニル基、フェニル基から選択される 1 以上の同一または異なっている良い置換基を有する置換フェニル基 (但し、3-ニトロフェニル基を除く)、ナフチル基、複素環基 (ここでの複素環基とはピリジル基、ピリジン-N-オキシド基、ピリミジニル基、ピリダジル基、ピラジル基、フリル基、チエニル基、オキサゾリル基、イソキサゾリル基、オキサジアゾリル基、チアゾリル基、イソチアゾリル基、イミダゾリル基、トリアゾリル基、ピロール基、ピラゾリル基、またはテトラゾリル基を示す。)、或いは、ハロゲン原子、C1~C3アルキル基、C1~C3ハロアルキル基、C1~C3アルコキシ基、C1~C3ハロアルコキシ基、C1~C3アルキルチオ基、C1~C3ハロアルキルチオ基、C1~C3アルキルスルフィニル基、C1~C3ハロアルキルスルフィニル基、C1~C3アルキルスルホニル基、C1~C3ハロアルキルスルホニル基、ジC1~C4アルキルアミノ基、シアノ基、ニトロ基、C1~C4アルキルカルボニル基、C1~C4アルキルカルボニルオキシ基、C1~C4アルコキシカルボニ

ル基、フェニル基から選択される1以上の同一または異なっている良い置換基を有する置換複素環基（複素環基は前記と同じものを示す。但し、置換複素環基がピリジル基である場合、選択される置換基からヒドロキシ基を除く。）、X4はハロゲン原子であることを示す。）で表される、一般式（1）の化合物の製造中間体を包含するものである。

【発明の効果】

【0010】

本発明の化合物は低薬量で農園芸用有害生物防除剤特に農園芸用殺虫剤として優れた防除効果を示し、また、他の農園芸用殺虫剤、殺ダニ剤、殺線虫剤、殺菌剤、除草剤、植物成長調節剤、生物農薬などとの混合使用によっても優れた防除効果を示すものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

一般式（1）並びに一般式（2）で表される化合物において、「ハロゲン原子」とはフッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子を示し、「C1～C3アルキル基」とは例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、プロパルギル基などの直鎖状または分岐鎖状の炭素原子数1～3個のアルキル基を示し、「C1～C3ハロアルキル基」とは例えば、トリフルオロメチル、ペンタフルオロエチル、ヘプタフルオロ-n-プロピル、ヘプタフルオロイソプロピル、1, 3-ジフルオロ-2-プロピル、1, 1, 1-トリフルオロ-2-プロピル、2, 2, 2-トリフルオロエチル、2, 2, 2-トリクロロエチル、2, 2, 2-トリブromoエチル、2-フルオロエチル、2-クロロエチル、2-ブromoエチル、3-クロロプロピルなどの同一または異なっているよい1以上のハロゲン原子によって置換された直鎖状または分岐鎖状の炭素原子数1～3個のアルキル基を示し、「C1～C3アルコキシ基」とは例えば、メトキシ、エトキシ、イソプロピルオキシなどの炭素原子数1～3個のアルコキシ基を示し、「C1～C3ハロアルコキシ基」とは例えば、トリフルオロメトキシなどの同一または異なっているよい1個以上のハロゲン原子により置換された直鎖状または分岐鎖状の炭素原子数1～3個のアルコキシ基を示し、「C1～C3アルキルチオ基」とは例えば、メチルチオ、エチルチオなどの炭素原子数1～3個のアルキルチオ基を示し、「C1～C3ハロアルキルチオ基」とは例えば、トリフルオロメチルチオなどの同一または異なっているよい1個以上のハロゲン原子により置換された直鎖状または分岐鎖状の炭素原子数1～3個のアルキルチオ基を示し、「C1～C3アルキルスルフィニル基」とは例えば、メチルスルフィニルなどの炭素原子数1～3個のアルキルスルフィニル基を示し、「C1～C3ハロアルキルスルフィニル基」とは例えば、トリフルオロメチルスルフィニルなどの同一または異なっているよい1個以上のハロゲン原子により置換された直鎖状または分岐鎖状の炭素原子数1～3個のアルキルスルフィニル基を示し、「C1～C3アルキルスルホニル基」とは例えば、メタンスルホニル、エタンスルホニルなどの炭素原子数1～3個のアルキルスルホニル基を示し、「C1～C3ハロアルキルスルホニル基」とは例えば、トリフルオロメタンスルホニルなどの同一または異なっているよい1個以上のハロゲン原子により置換された直鎖状または分岐鎖状の炭素原子数1～3個のアルキルスルホニル基を示し、「C1～C4アルキルアミノ基」とは例えば、メチルアミノ、エチルアミノ、イソプロピルアミノ、n-ブチルアミノなどの炭素原子数1～4個のアルキルアミノ基を示し、「ジC1～C4アルキルアミノ基」とは例えば、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、エチルメチルアミノなどの炭素原子数1～4個のジアルキルアミノ基を示し、「アルキルカルボニル基」とは例えば、アセチル、プロピオニルなどのアルキルカルボニル基を示し、「アルキルカルボニルオキシ基」とは例えば、アセチルオキシ基などのアルキルカルボニルオキシ基を示し、「アルコキシカルボニル基」とは例えば、メトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基などのアルコキシカルボニル基を示し、「C1～C6パーフルオロアルキルチオ基」とは例えば、トリフルオロメチルチオ基、ペンタフルオロエチルチオ基、ヘプタフルオロ-n-プロピルチオ基、ヘプタフルオロイソプロピルチオ基、ノナフルオロ-1-ブチルチオ基、ノナフルオロ-2-ブチルチオ基などのフッ素原子により全て置換された直鎖状または分岐鎖状の炭素数1～6個のアルキルチオ基を示し、「C1～C6パーフルオロアルキルスルフィニル基」とは例えば、トリフ

ルオロメチルスルフィニル基、ペンタフルオロエチルスルフィニル基、ヘプタフルオロ-*n*-プロピルスルフィニル基、ヘプタフルオロイソプロピルスルフィニル基、ノナフルオロ-1-ブチルスルフィニル基、ノナフルオロ-2-ブチルスルフィニル基などのフッ素原子により全て置換された直鎖状または分岐鎖状の炭素数1~6個のアルキルスルフィニル基を示し、「C1~C6パーフルオロアルキルスルホニル基」とは例えば、トリフルオロメチルスルホニル基、ペンタフルオロエチルスルホニル基、ヘプタフルオロ-*n*-プロピルスルホニル基、ヘプタフルオロイソプロピルスルホニル基、ノナフルオロ-1-ブチルスルホニル基、ノナフルオロ-2-ブチルスルホニル基などのフッ素原子により全て置換された直鎖状または分岐鎖状の炭素数1~6個のアルキルスルホニル基を示す。

【0012】

本発明の一般式(1)並びに一般式(2)で表される化合物は、その構造式中に、不斉炭素原子または不斉中心を含む場合があり、2種以上の光学異性体が存在する場合もあるが、本発明の化合物は各々の光学異性体及びそれらが任意の割合で含まれる混合物をも全て包含するものである。

【0013】

本発明の一般式(1)で表される新規化合物は以下に示す方法などで製造することができる。

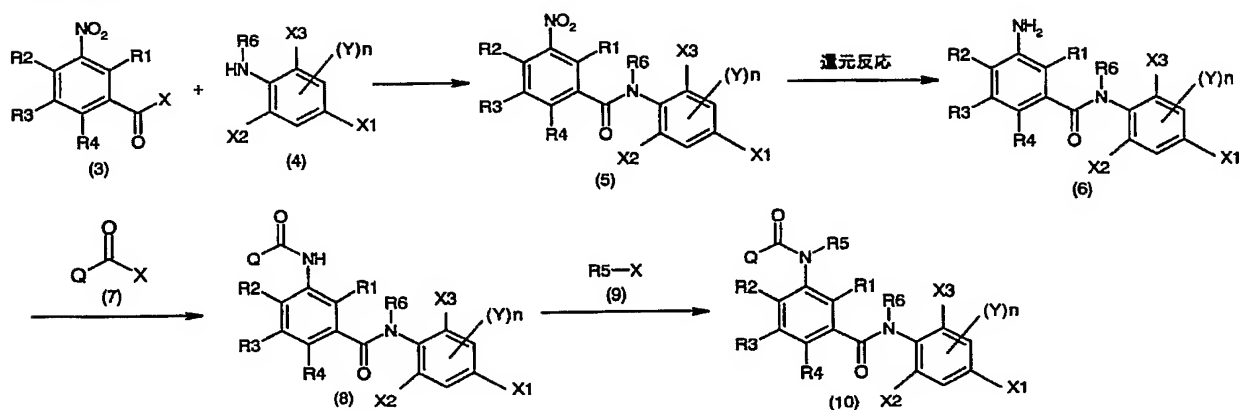
【0014】

例えば、製造方法1(化3)(式中、X1、X2、X3、R1、R2、R3、R4、R5、R6、Q、Y、*n*は前記と同じものを示す。Xは脱離基を示す。)を示すことができる。

【0015】

【化3】

製造方法1



【0016】

1-(i) 一般式(3) + 一般式(4) → 一般式(5)

一般式(3)で表される脱離基を有する*m*-ニトロ安息香酸誘導体と一般式(4)で表されるアニリン誘導体を適当な溶媒中もしくは無溶媒で反応させることにより、一般式(5)で表される*m*-ニトロ安息香酸アミド誘導体を製造することができる。溶媒としては、本反応の進行を著しく阻害しないものであれば良く、例えば、水、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、ヘキサン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素類、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素類、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、1,2-ジメトキシエタンなどの鎖状または環状エーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1-メチル-2-ピロリドンなどのアミド類、アセトニトリルなどのニトリル類、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどの不活性溶媒を示すことができ、これらの溶媒は単独もしくは2種以上混合して使用することができる。

【0017】

また、本工程では適当な塩基を用いることもできる。塩基としては、トリエチルアミン

、トリ-*n*-ブチルアミン、ピリジン、4-ジメチルアミノピリジンなどの有機塩基類、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの水酸化アルカリ金属類、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウムなどの炭酸塩類、リン酸一水素二カリウム、リン酸三ナトリウムなどのリン酸塩類、水素化ナトリウムなどの水素化アルカリ金属塩類、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシドなどのアルカリ金属アルコラート類などを示すことができる。これらの塩基は、一般式(3)で表される化合物に対して0.01~5倍モル当量の範囲で適宜選択して使用すれば良い。

【0018】

一般式(3)で表される化合物は一般式(4)で表される化合物に対して、0.5~2当量用いることができ、好ましくは、0.8~1.2当量である。反応温度は、-20℃~使用する溶媒の還流温度、反応時間は、数分間から96時間の範囲でそれぞれ適宜選択すれば良い。

【0019】

一般式(3)で表される化合物は、市販されているものを用いるか、もしくは製造方法2に示す一般式(11)で表される公知の安息香酸誘導体を塩化チオニル、オキザリルクロリド、ホスゲン、オキシ塩化リン、三塩化リン、五塩化リン、臭化チオニル、三臭化リン、ジエチルアミノ硫黄トリフルオリド、1,1'-カルボニルビス-1*H*-イミダゾールなどと反応させるという公知の常法により製造することができる。また、製造方法2に示す一般式(11)で表される公知の安息香酸誘導体をクロロギ酸メチル、クロロギ酸エチルなどのクロロギ酸エステル類と反応させる公知の常法によっても製造することができる。

【0020】

1-(ii) 一般式(5)→一般式(6)

一般式(5)で表される*m*-ニトロ安息香酸アミド誘導体は、還元反応により、一般式(6)で表される*m*-アミノ安息香酸アミド誘導体に導くことができる。還元反応としては水素添加反応を用いる方法と塩化第一スズ無水物を用いる方法を例示することができるが、前者は適当な溶媒中、触媒存在下、常圧下もしくは加圧下にて、水素雰囲気下で反応を行うことができる。触媒としては、パラジウム-カーボンなどのパラジウム触媒、ラネーニッケルなどのニッケル触媒、コバルト触媒、ルテニウム触媒、ロジウム触媒、白金触媒などが例示でき、溶媒としては、水、メタノール、エタノールなどのアルコール類、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素類、エーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどの鎖状または環状エーテル類、酢酸エチルなどのエステル類を示すことができる。反応温度は、-20℃~使用する溶媒の還流温度、反応時間は、数分から96時間の範囲でそれぞれ適宜選択すれば良い。後者は、“Organic Syntheses” Coll. Vol. III p. 453 (1955)に記載の条件を使用することにより、一般式(6)の化合物を容易に製造することができるが、その条件にのみ限定されるものではない。

【0021】

1-(iii) 一般式(6)→一般式(8)

一般式(6)で表される*m*-アミノ安息香酸アミド誘導体を一般式(7)で表される脱離基を有する芳香族カルボン酸誘導体と溶媒中もしくは無溶媒で反応させることにより、一般式(8)で表される本発明の化合物に含まれる新規化合物を製造することができる。製造における反応条件としては、1-(i)に記載されたものと同じ条件を用いることができる。一般式(7)で表される化合物は、市販されている化合物を用いるか、もしくは一般式(12)で表される公知の芳香族カルボン酸誘導体を塩化チオニル、オキザリルクロリド、ホスゲン、オキシ塩化リン、三塩化リン、五塩化リン、臭化チオニル、三臭化リン、ジエチルアミノ硫黄トリフルオリド、1,1'-カルボニルビス-1*H*-イミダゾールなどと反応させるという公知の常法により製造することができる。また、一般式(7)で表される化合物は一般式(12)で表される公知の芳香族カルボン酸誘導体をクロロギ酸メチル、クロロギ酸エチルなどのクロロギ酸エステル類と反応させる公知の常法によっ

でも製造することができる。

【0022】

1-(iv) 一般式(8)→一般式(10)

一般式(8)で表される化合物と、一般式(9)で表される脱離基を有するアルキル化合物と溶媒中もしくは無溶媒で反応させることにより、一般式(10)で表される本発明に含まれる新規化合物を製造することができる。一般式(9)で表される化合物は、メチルヨード、エチルヨード、*n*-プロピルブロミドなどのアルキルハライド類などを例示することができる。また、本工程では適当な塩基を用いることが可能であり、塩基としては、1-(i)に例示したものをを用いることができる。

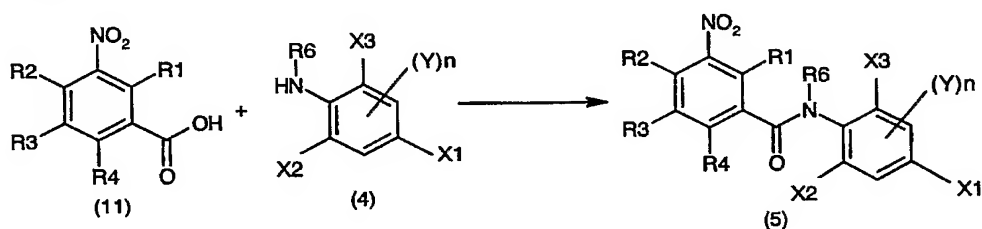
【0023】

製造方法1に示した一般式(5)の化合物は、製造方法2(化4)(式中、X1、X2、X3、R1、R2、R3、R4、R6、Y、*n*は前記と同じものを示す。)によっても、製造することができる。

【0024】

【化4】

製造方法2



【0025】

製造方法2において、一般式(11)であらわされる*m*-ニトロ安息香酸誘導体及び一般式(4)で表されるアニリン誘導体を無溶媒もしくは溶媒中で縮合させることにより、一般式(5)で表される*m*-ニトロ安息香酸アニリド誘導体を製造することができる。溶媒としては、製造方法1-(i)で示した溶媒と同様のものを使用することができる。縮合剤としては、*N,N'*-ジシクロヘキシルカルボジイミド、1,1'-カルボニルビス-1*H*-イミダゾール、1,1'-オキサリルジイミダゾール、1-エチル-3-(3-ジメチルアミノプロピル)カルボジイミド塩酸塩、2-クロロ-1,3-ジメチルイミダゾリウムクロリドなどを例示することができる。

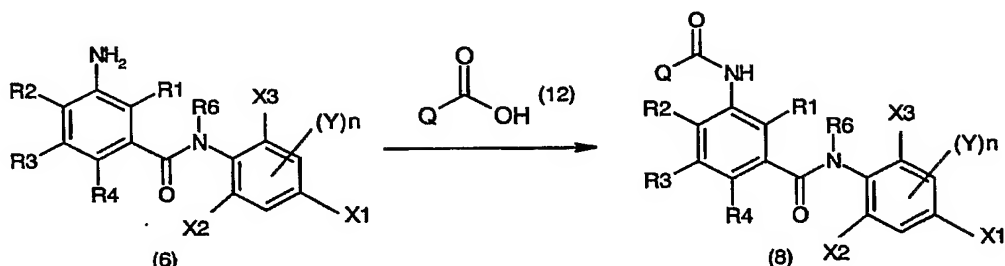
【0026】

製造方法1に示した一般式(8)の化合物は、製造方法3(化5)(式中、X1、X2、X3、R1、R2、R3、R4、R6、Q、Y、*n*は前記と同じものを示す。)によっても、製造することができる。

【0027】

【化5】

製造方法3



【0028】

製造方法3において、一般式(12)であらわされる芳香族カルボン酸誘導体及び一般式(6)で表されるアニリン誘導体を無溶媒もしくは溶媒中で縮合させることにより、一

一般式(8)で表される本発明に含まれる新規化合物を製造することができる。溶媒としては、製造方法1-(i)で示した溶媒と同様のものを使用することができる。縮合剤としては、製造方法2に記載したものを例示することができる。

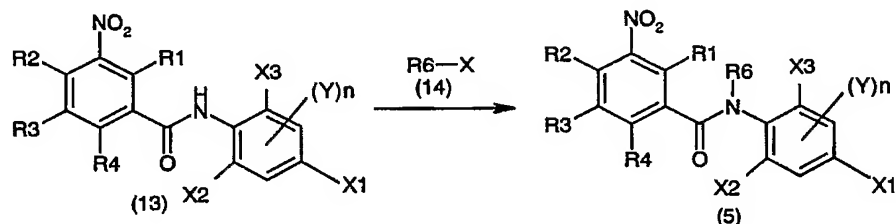
【0029】

また、製造方法4(化6)(式中、X1、X2、X3、R1、R2、R3、R4、R6、Y、nは前記と同じものを示す。ここでの場合のみR6が水素原子であることを除く。Xは脱離基を表す。)により、一般式(5)で表される化合物を製造することができる。

【0030】

【化6】

製造方法4



【0031】

製造方法1-(iv)に記載した反応条件を用いることにより、効率よく一般式(5)で表される化合物を製造することができる。一般式(14)で表される脱離基を有するアルキル化合物は、製造方法1-(iv)に記載した化合物と同様のものを示す。一般式(5)で表される化合物からは、その後、製造方法1に記載の方法に従い、本発明に含まれる新規化合物を製造することができる。

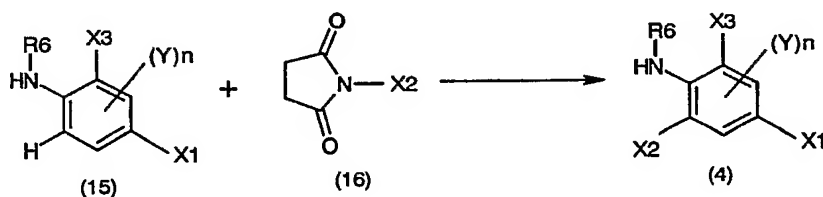
【0032】

一般式(4)で表されるアニリン誘導体は、製造方法5(化7)(式中、X1、X3、R6、Y、nは前記と同じものを示す。X2はこの場合のみ、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子を示す。)によっても、製造することが可能である。

【0033】

【化7】

製造方法5



【0034】

一般式(15)で表されるアニリン誘導体と一般式(16)で表されるイミド化合物をSynthesis 669頁(1985年)の条件で反応させることにより、一般式(4)で表されるアニリン誘導体を製造することができる。一般式(16)で表されるイミド化合物としては、N-クロロコハク酸イミド、N-ブromoコハク酸イミド、N-ヨードコハク酸イミドを例示することができる。溶媒や反応温度、反応時間は前記文献の限りではない。一般式(4)で表される化合物からは、その後、製造方法1に記載の方法に従い、本発明に含まれる新規化合物を製造することができる。

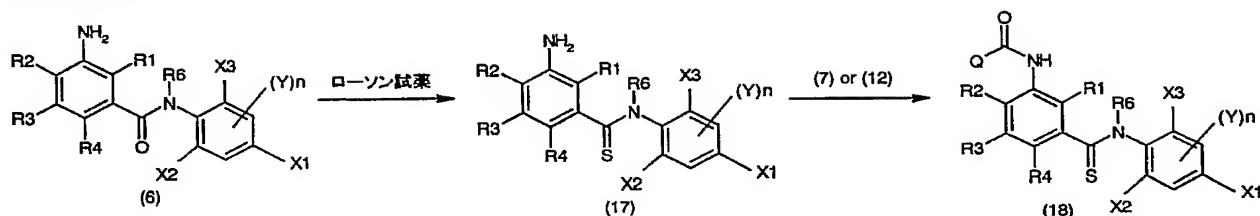
【0035】

本発明の一般式(1)においてZ1もしくはZ2が硫黄原子を示すチオアミド(もしくはジチオアミド)誘導体は、製造方法6(化8)(式中、X1、X2、X3、R1、R2、R3、R4、R6、Y、n、Qは前記と同じものを示す。)及び製造方法7(化9)(式中、X1、X2、X3、R1、R2、R3、R4、R6、Y、n、Qは前記と同じものを示す。)に従い、製造することができる。

【0036】

【化8】

製造方法6



【0037】

6-(i) 一般式(6) → 一般式(17)

Synthesis 463頁(1993年)やSynthesis 829頁(1984年)などに記載の条件に従って、一般式(6)で表される化合物とローソン試薬とを反応させることにより、製造することが可能であるが、溶媒などの条件は文献記載のものに限定されない。

【0038】

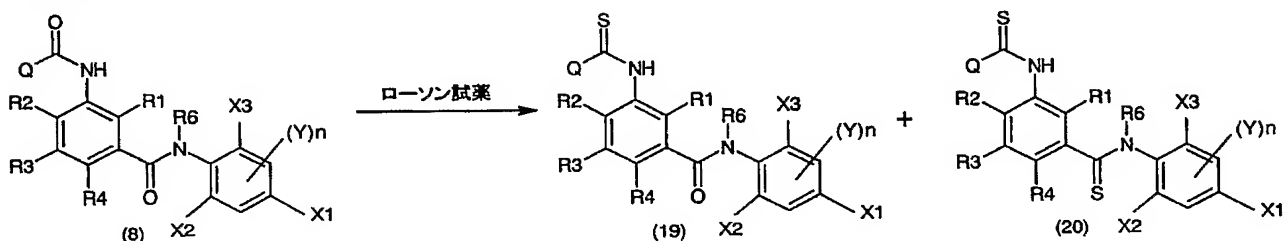
6-(ii) 一般式(17) → 一般式(18)

一般式(17)で表される化合物と前に記載の一般式(7)で表される化合物を製造方法1-(iii)に記載の条件で反応させることにより、一般式(18)で表される化合物を製造することができる。また、一般式(17)で表される化合物と前に記載の一般式(12)で表される化合物を製造方法2に記載の条件で反応させることにより、一般式(18)で表される化合物を製造することもできる。

【0039】

【化9】

製造方法7



【0040】

製造方法6-(i)に記載の同様の反応条件により、一般式(8)で表される化合物から、一般式(19)及び一般式(20)で表される化合物を製造することができる(上記製造方法7)。これら2つの化合物は、シリカゲルカラムクロマトグラフィーなどの公知の分離精製方法により、容易に分離精製することが可能である。

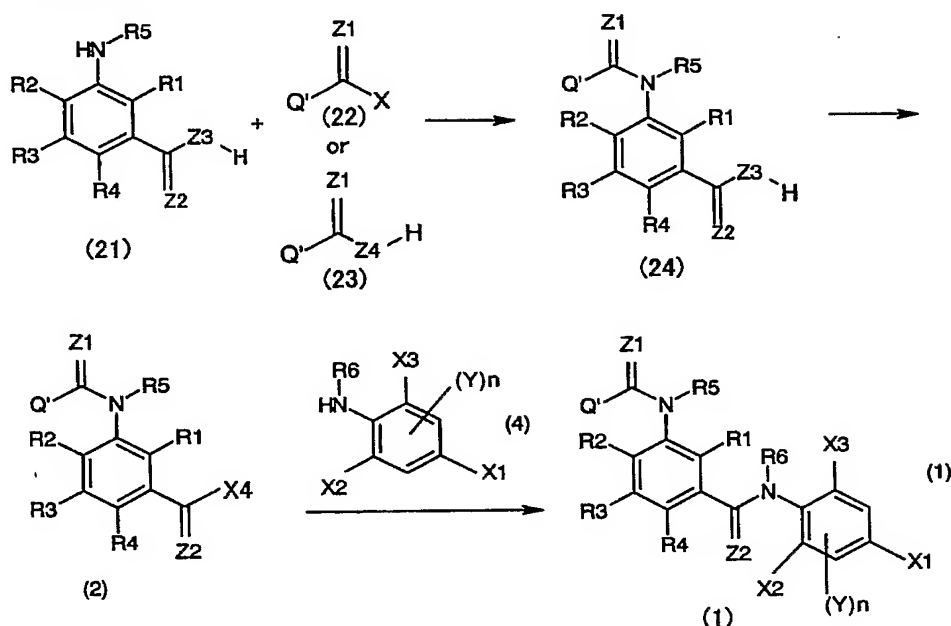
【0041】

本発明の一般式(1)(式中、X1、X2、X3、X4、R1、R2、R3、R4、R5、R6、Q'、Y、n、Z1、Z2は前記と同じものを示す。Xは脱離基を、Z3、Z4はそれぞれ独立に酸素原子または硫黄原子を示す。)で表される新規化合物は製造方法8(化10)によっても、製造することができる。

【0042】

【化10】

製造方法 8



【0043】

8-(i) 一般式(21) → 一般式(24)

一般式(21)で表されるアニリン誘導体と一般式(22)で表される化合物を製造方法1-(iii)に記載の条件で反応させることにより、一般式(24)で表される化合物を製造することができる。また、一般式(21)で表される化合物と一般式(23)で表される化合物を製造方法2に記載の条件で反応させることにより、一般式(24)で表される化合物を製造することもできる。

【0044】

8-(ii) 一般式(24) → 一般式(2)

一般式(24)で表される化合物を塩化チオニル、オキザリルクロリド、ホスゲン、オキシ塩化リン、三塩化リン、五塩化リン、臭化チオニル、三臭化リン、ジエチルアミノ硫黄トリフルオリドなどと反応させるという公知の常法により一般式(2)で表される本発明に含まれる新規化合物を製造することができる。

【0045】

8-(iii) 一般式(2) + 一般式(4) → 一般式(1)

一般式(4)で表されるアニリン誘導体と一般式(2)で表される化合物と溶媒中反応させることにより、一般式(1)で表される本発明に含まれる新規化合物を製造することができる。製造における反応条件としては、製造方法1-(i)に記載されたものと同じ条件を用いることができる。

【0046】

一般式(1) ~ (24)で表される化合物においてX1がパーフルオロアルキルスルフィニル基あるいはパーフルオロアルキルスルホニル基である化合物は製造方法9によっても製造することができる。

【0047】

製造方法 9

製造方法9-(i)において、X1がC1~C6パーフルオロアルキルチオ基である一般式(1)、(4)~(6)、(8)、(10)、(13)、(15)、(17)~(20)で表される化合物と酸化剤を反応させるという公知の常法により、対応するX1がC1~C6パーフルオロアルキルスルフィニル基である一般式(1)、(4)~(6)、(8)、(10)、(13)、(15)、(17)~(20)で表される化合物を合成することができ、

その後、必要に応じて製造方法 1～7 に記載の方法に従い、本発明に含まれる新規化合物を製造することができる。

【0048】

製造方法 9-(ii) において、X1 が C1～C6 パーフルオロアルキルチオ基または C1～C6 パーフルオロアルキルスルフィニル基である一般式 (1)、(4)～(6)、(8)、(10)、(13)、(15)、(17)～(20) で表される化合物と酸化剤を反応させるという公知の常法により、対応する X1 が C1～C6 パーフルオロアルキルスルホニル基である一般式 (1)、(4)～(6)、(8)、(10)、(13)、(15)、(17)～(20) で表される化合物を合成することができ、その後、必要に応じて製造方法 1～7 に記載の方法に従い、本発明に含まれる新規化合物を製造することができる。

【0049】

製造方法 9-(i) あるいは 9-(ii) における酸化剤としては、過酸化水素、過酢酸、過安息香酸などの過酸類、メタ過ヨウ素酸ナトリウム、ヒドロペルオキシド、オゾン、二酸化セレン、クロム酸、四酸化二窒素、硝酸アシル、ヨウ素、臭素、N-ブロモコハク酸イミド、ヨードシルベンジル、次亜塩素酸 t-ブチルなどが用いられる。溶媒としては、本反応の進行を著しく阻害しないものであれば良く、例えば、水、ギ酸、酢酸などのカルボン酸類、メタノール、エタノールなどのアルコール類、ベンゼン、トルエンなどの芳香族炭化水素類、エーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどの鎖状または環状エーテル類、酢酸エチルなどのエステル類、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素などのハロゲン化炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミドなどのアミド類、アセトニトリル、プロピオニトリルなどのニトリル類、ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類などの不活性溶媒を示すことができ、これらの溶媒は単独もしくは 2 種以上混合して使用することができる。反応温度は、-20℃～使用する溶媒の還流温度、反応時間は、数分から 96 時間の範囲でそれぞれ適宜選択すれば良い。

【0050】

これらの製造方法に従うことにより、本発明の一般式 (1) あるいは一般式 (2) で表される化合物の製造が可能となるが、これにより、一般式 (1) あるいは一般式 (2) で表される化合物の製造方法経路を限定することには全くない。

【0051】

以下、第 1 表 (表 1-1～表 1-2)、第 2 表 (表 2)、第 3 表 (表 3) に本発明の農園芸用有害生物防除剤の有効成分である一般式 (1) で表される化合物の代表的な化合物、第 4 表 (表 4) に一般式 (2) で表される化合物の代表的な化合物を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

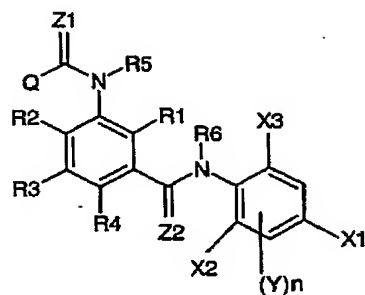
【0052】

なお、表中、「Me」はメチル基を、「Et」はエチル基を、「F」はフッ素原子を、「Cl」は塩素原子を、「Br」は臭素原子を、「SCF₃」はトリフルオロメチルチオ基を、「SC₂F₅」はペンタフルオロエチルチオ基を、「SC₃F₇」はヘプタフルオロ-n-プロピルチオ基を、「S-i-C₃F₇」はヘプタフルオロイソプロピルチオ基を、「SC₄F₉」はノナフルオロ-1-ブチルチオ基を、「S(=O)C₃F₇」はヘプタフルオロ-n-プロピルスルフィニル基を、「S(=O)₂CF₃」はトリフルオロプロピルスルホニル基を、「S(=O)₂-i-C₃F₇」はヘプタフルオロイソプロピルスルホニル基をそれぞれ表すものである。

【0053】

【表 1-1】

第 1 表 (1)



(Z1 = Z2 = 酸素原子、R5 = R6 = Y = 水素原子)

化合物 No.	R1	R2	R3	R4	X1	X2	X3	Q
1	H	H	H	H	SCF ₃	Cl	Cl	フェニル
2	H	H	H	H	SCF ₃	Cl	Cl	2,6-ジフルオロフェニル
3	H	H	H	H	SCF ₃	Br	Br	フェニル
4	H	H	H	H	SCF ₃	Br	Br	2,6-ジフルオロフェニル
5	H	H	H	H	SCF ₃	Me	Me	フェニル
6	H	H	H	H	SC ₂ F ₅	Cl	Cl	フェニル
7	H	H	H	H	SC ₂ F ₅	Br	Br	フェニル
8	H	H	H	H	SC ₂ F ₅	Br	Br	2-フルオロフェニル
9	H	H	H	H	SC ₂ F ₅	Me	Me	フェニル
10	H	H	H	H	SC ₃ F ₇	Cl	Cl	フェニル
11	H	H	H	H	SC ₃ F ₇	Br	Br	フェニル
12	H	H	H	H	SC ₃ F ₇	Br	Br	2-フルオロフェニル
13	H	H	H	H	SC ₃ F ₇	Br	Br	2-クロロピリジン-3-イル
14	H	H	H	H	SC ₃ F ₇	Me	Me	フェニル
15	F	H	H	H	SC ₃ F ₇	Br	Br	フェニル
16	F	H	H	H	SC ₃ F ₇	Me	Me	フェニル
17	H	F	H	H	SC ₃ F ₇	Br	Br	フェニル
18	H	H	F	H	SC ₃ F ₇	Br	Br	フェニル
19	H	H	H	F	SC ₃ F ₇	Br	Br	フェニル
20	H	H	H	H	S-i-C ₃ F ₇	Cl	Cl	フェニル
21	H	H	H	H	S-i-C ₃ F ₇	Cl	Cl	2-フルオロフェニル
22	H	H	H	H	S-i-C ₃ F ₇	Cl	Cl	2-クロロピリジン-3-イル
23	H	H	H	H	S-i-C ₃ F ₇	Br	Br	フェニル
24	H	H	H	H	S-i-C ₃ F ₇	Me	Me	フェニル
25	H	H	H	H	SC ₄ F ₉	Cl	Cl	フェニル
26	H	H	H	H	SC ₄ F ₉	Br	Br	フェニル
27	H	H	H	H	SC ₄ F ₉	Br	Br	2-フルオロフェニル

【0054】

【表 1-2】

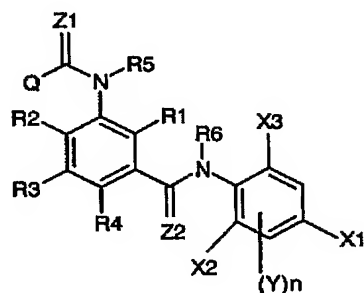
第 1 表 (2)

化合物 No.	R1	R2	R3	R4	X1	X2	X3	Q
28	H	H	H	H	SC ₄ F ₉	Me	Me	フェニル
29	H	H	H	H	S(=O)C ₃ F ₇	Br	Br	フェニル
30	H	H	H	H	S(=O)C ₃ F ₇	Br	Br	2-フルオロフェニル
31	H	H	H	H	S(=O) ₂ CF ₃	Cl	Cl	フェニル
32	H	H	H	H	S(=O) ₂ CF ₃	Cl	Cl	2,6-ジフルオロフェニル
33	H	H	H	H	S(=O) ₂ CF ₃	Br	Br	フェニル
34	H	H	H	H	S(=O) ₂ CF ₃	Br	Br	2,6-ジフルオロフェニル
35	H	H	H	H	S(=O) ₂ -i-C ₃ F ₇	Cl	Cl	フェニル
36	H	H	H	H	S(=O) ₂ -i-C ₃ F ₇	Cl	Cl	2-フルオロフェニル

【0055】

【表 2】

第 2 表



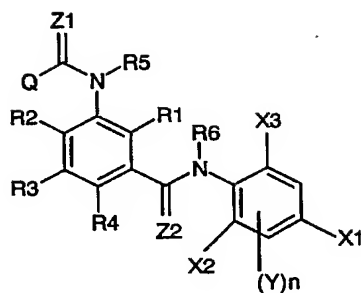
(R1 = R2 = R3 = R4 = R5 = R6 = Y = 水素原子)

化合物 No.	Z1	Z2	X1	X2	X3	Q
37	O	S	SC ₃ F ₇	Me	Me	フェニル
38	S	O	SC ₃ F ₇	Me	Me	フェニル
39	S	S	SC ₃ F ₇	Me	Me	フェニル
40	O	S	SC ₃ F ₇	Br	Br	フェニル
41	S	O	SC ₃ F ₇	Br	Br	フェニル
42	S	S	SC ₃ F ₇	Br	Br	フェニル
43	O	S	SC ₃ F ₇	Cl	Cl	フェニル
44	S	O	SC ₃ F ₇	Cl	Cl	フェニル
45	S	S	SC ₃ F ₇	Cl	Cl	フェニル

【0056】

【表 3】

第3表



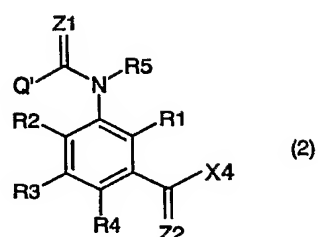
(R1 = R2 = R3 = R4 = Y = 水素原子、Z1 = Z2 = 酸素原子)

化合物 No.	R5	R6	X1	X2	X3	Q
46	Me	Me	SC ₃ F ₇	Me	Me	フェニル
47	H	Me	SC ₃ F ₇	Me	Me	フェニル
48	Me	H	SC ₃ F ₇	Me	Me	フェニル
49	Me	Me	SC ₃ F ₇	Br	Br	フェニル
50	H	Me	SC ₃ F ₇	Br	Br	フェニル
51	Me	H	SC ₃ F ₇	Br	Br	フェニル
52	Me	Me	SC ₃ F ₇	Cl	Cl	フェニル
53	H	Me	SC ₃ F ₇	Cl	Cl	フェニル
54	Me	H	SC ₃ F ₇	Cl	Cl	フェニル

【 0 0 5 7 】

【表 4】

第4表



化合物 No.	R1	R2	R3	R4	R5	X4	Z1	Z2	Q'
55	H	H	H	H	H	Cl	O	O	フェニル
56	H	H	H	H	H	Cl	O	O	2,6-ジフルオロフェニル
57	H	H	H	H	H	Cl	O	O	2-フルオロフェニル
58	F	H	H	H	H	Cl	O	O	フェニル
59	H	F	H	H	H	Cl	O	O	フェニル
60	H	H	F	H	H	Cl	O	O	フェニル
61	H	H	H	F	H	Cl	O	O	フェニル
62	H	H	H	H	Me	Cl	O	O	フェニル
63	H	H	H	H	H	Cl	S	O	フェニル
64	H	H	H	H	H	Cl	O	S	フェニル
65	H	H	H	H	H	Br	O	O	フェニル

【0058】

以下、第5表（表5—1～表5—2）に本発明の一般式（1）並びに一般式（2）で表される化合物のうち幾つかの化合物について物性値を示す。ここに示した¹H-NMRのシフト値は、特に記載がない場合、テトラメチルシランを内部基準物質として使用している。

【0059】

【表 5-1】

第5表(1)

化合物 No.	¹ H-NMR(DMSO-d ₆ , ppm)
2	δ 7.25-7.29 (2H, m), 7.54-7.65 (2H, m), 7.78 (1H, d, J = 7.8Hz), 7.92-7.95 (1H, m), 8.03 (2H, s), 8.30 (1H, s), 10.58 (1H, s), 11.05 (1H, s)
3	δ 7.53-7.63 (4H, m), 7.78 (1H, d, J = 7.3Hz), 7.99-8.01 (2H, m), 8.06-8.09 (1H, m), 8.17 (2H, s), 8.38 (1H, s), 10.50 (1H, s), 10.55 (1H, s)
4	δ 7.25-7.29 (2H, m), 7.55-7.63 (2H, m), 7.79 (1H, d, J = 7.3Hz), 7.94 (1H, d, J = 8.3Hz), 8.17 (2H, s), 8.30 (1H, s), 10.60 (1H, s), 11.05 (1H, s)
7	δ 7.45-7.61 (4H, m), 7.76 (1H, d, J = 7.8Hz), 7.84-7.91 (3H, m), 7.93 (2H, s), 8.02 (1H, s), 8.08 (1H, d, J = 6.8Hz), 8.31 (1H, s)
8	δ 7.22 (1H, dd, J = 7.8, 12.2Hz), 7.35 (1H, t, J = 7.8Hz), 7.52-7.60 (2H, m), 7.77 (1H, d, J = 7.8Hz), 7.88 (1H, s), 7.92 (1H, s), 7.93 (2H, d, J = 7.8Hz), 8.19 (1H, dt, J = 1.9, 7.8Hz), 8.33 (1H, s), 8.64 (1H, d, J = 15.6Hz)
10	δ 7.44-7.57 (5H, m), 7.72 (2H, s), 7.78 (1H, d, J = 7.8Hz), 8.00 (1H, d, J = 6.8Hz), 8.18 (1H, d, J = 8.3Hz), 8.34 (1H, t, J = 2.0Hz), 9.46 (1H, s), 9.83 (1H, s)
11	(CDCl ₃) δ 7.47-7.57 (4H, m), 7.78 (1H, d, J = 7.8Hz), 7.93 (2H, s), 7.99-8.01 (2H, m), 8.18 (1H, d, J = 7.8Hz), 8.33 (1H, t, J = 2.0Hz), 9.27 (1H, s), 9.65 (1H, s)
12	(CDCl ₃) δ 7.20-7.25 (1H, m), 7.35 (1H, t, J = 7.8Hz), 7.53-7.60 (2H, m), 7.60-7.79 (2H, m), 7.95 (2H, s), 7.96 (1H, s), 8.19 (1H, dt, J = 2.0, 7.8Hz), 8.32 (1H, s), 8.63 (1H, d, J = 15.7Hz)
13	(CDCl ₃) δ 7.44 (1H, dd, J = 4.8, 7.8Hz), 7.56 (1H, t, J = 7.8Hz), 7.80 (1H, d, J = 7.8Hz), 7.86 (1H, s), 7.92 (1H, d, J = 7.3Hz), 7.95 (2H, s), 8.23 (1H, dd, J = 2.0, 7.9Hz), 8.30 (1H, s), 8.41 (1H, s), 8.55 (1H, dd, J = 2.0, 4.5Hz)
14	(CDCl ₃) δ 2.31 (6H, s), 7.41 (2H, s), 7.50-7.67 (5H, m), 7.71 (1H, d, J = 7.8Hz), 7.87-7.90 (3H, m), 8.07 (1H, s), 8.31 (1H, s)
16	(CDCl ₃) δ 2.34(6H, s), 7.37(1H, t, J=7.8Hz), 7.45(2H, s), 7.54(2H, t, J=7.8Hz), 7.61(1H, d, J=7.8Hz), 7.80(1H, d, J=11.7Hz), 7.82-7.87(1H, m), 7.92(2H, d, J=7.8Hz), 8.12(1H, s), 8.62(1H, dt, J=2.0, 7.8Hz).
20	(CDCl ₃) δ 7.44-7.57 (4H, m), 7.70 (2H, s), 7.78 (1H, d, J = 7.8Hz), 8.01 (2H, d, J = 6.8Hz), 8.17 (1H, dd, J = 1.0, 7.8Hz), 8.34 (1H, t, J = 2.0Hz), 9.45 (1H, s), 9.81 (1H, s)
21	(CDCl ₃) δ 7.22 (1H, dd, J = 8.3, 12.2Hz), 7.34 (1H, t, J = 7.3Hz), 7.52-7.67 (2H, m), 7.72 (2H, s), 7.76 (1H, d, J = 7.9Hz), 7.90 (1H, s), 7.92 (1H, s), 8.18 (1H, dt, J = 1.4, 7.8Hz), 8.33 (1H, t, J = 2.0Hz), 8.64 (1H, d, J = 16.6Hz)
22	(CDCl ₃) δ 7.44 (1H, dd, J = 4.4, 7.8Hz), 7.57 (1H, t, J = 7.8Hz), 7.73 (2H, s), 7.78 (1H, d, J = 7.8Hz), 7.84 (1H, s), 7.90 (1H, d, J = 7.8Hz), 8.23 (1H, dd, J = 2.0, 7.8Hz), 8.29 (1H, s), 8.41 (1H, s), 8.55 (1H, dd, J = 2.0, 4.9Hz)
23	δ 7.43-7.57 (4H, m), 7.79 (1H, d, J = 7.8Hz), 7.92 (2H, s), 8.00 (2H, d, J = 6.9Hz), 8.18 (1H, d, J = 8.3Hz), 8.35 (1H, t, J = 2.0Hz), 8.59 (1H, s), 9.86 (1H, s)
26	(CDCl ₃) δ 7.30-7.62(4H, m), 7.75(1H, d, J=7.8Hz), 7.84(1H, d, J=7.8Hz), 7.89-7.92(3H, m), 7.93(2H, s), 8.03(1H, s), 8.31(1H, s)
27	(CDCl ₃) δ 7.20-7.25 (1H, m), 7.35 (1H, t, J = 6.3Hz), 7.54-7.58 (2H, m), 7.79 (1H, d, J = 6.3Hz), 7.90-7.94 (2H, m), 7.95 (2H, s), 8.19 (1H, t, J = 8.3Hz), 8.33 (1H, t, J = 2.0Hz), 8.64 (1H, d, J = 16.1Hz)

【0060】

【表 5-2】

第 5 表 (2)

化合物 No.	¹ H-NMR (DMSO-d ₆ , ppm)
29	(CDCl ₃) δ 7.45-7.61 (4H, m), 7.77-7.79 (1H, m), 7.87-7.91 (3H, m), 8.01 (1H, s), 8.07-8.10 (1H, m), 8.15 (1H, s), 8.25 (1H, s), 8.38 (1H, s)
30	(CDCl ₃) δ 7.20-7.25 (2H, m), 7.35 (1H, t, J = 7.3Hz), 7.54-7.60 (2H, m), 7.79 (1H, d, J = 7.3Hz), 7.88 (1H, t, J = 8.3Hz), 8.03 (2H, s), 8.17-8.26 (1H, m), 8.38 (1H, s), 8.64 (1H, s)
32	δ 7.25 (1H, d, J = 8.3Hz), 7.27 (1H, d, J = 7.8Hz), 7.56-7.64 (2H, m), 7.79 (1H, d, J = 7.8Hz), 7.94 (1H, d, J = 8.3Hz), 8.32 (1H, s), 8.42 (2H, s), 10.87 (1H, s), 11.05 (1H, s)
33	δ 7.53-7.64 (4H, m), 7.80 (1H, d, J = 7.8Hz), 7.99-8.01 (2H, m), 8.09 (1H, dd, J = 1.5, 7.8Hz), 8.41 (1H, d, J = 1.5Hz), 8.54 (2H, s), 10.52 (1H, s), 10.83 (1H, s)
34	δ 7.19-7.30 (2H, m), 7.57-7.66 (2H, m), 7.81 (1H, d, J = 7.8Hz), 7.95 (1H, dd, J = 1.5, 7.8Hz), 8.33 (1H, t, J = 1.5Hz), 8.53 (2H, s), 10.89 (1H, s), 11.08 (1H, s)
35	(CDCl ₃) δ 7.46-7.63 (4H, m), 7.77 (1H, d, J = 7.8Hz), 7.84-7.91 (3H, m), 8.00 (1H, s), 8.07 (2H, s), 8.14 (1H, s), 8.40 (1H, t, J = 2.0Hz)
36	(CDCl ₃) δ 7.21-7.23 (1H, m), 7.36 (1H, t, J = 6.9Hz), 7.55-7.59 (2H, m), 7.79 (1H, d, J = 8.3Hz), 7.84 (1H, d, J = 8.0Hz), 8.05 (2H, s), 8.17-8.21 (2H, m), 8.43 (1H, t, J = 2.0Hz), 8.65 (1H, d, J = 6.9Hz)
51	(CDCl ₃) δ 3.57(3H, s), 7.20-7.24(2H, m), 7.29-7.32(3H, m), 7.34(1H, t, J=7.8Hz), 7.40-7.44(2H, m), 7.57(1H, d, J=7.8Hz), 7.86-7.91(1H, m), 7.92(2H, s).
55	(CDCl ₃) δ 7.51-7.62(4H, m), 7.90(2H, d, J=7.3Hz), 7.93(1H, s), 7.97(1H, s), 8.15(1H, dt, J=1.0, 5.9Hz), 8.28(1H, t, J=2.0Hz).
57	(CDCl ₃) δ 7.20-7.25(1H, m), 7.36(1H, t, J=7.8Hz), 7.52-7.59(2H, m), 7.92(1H, dd, J=1.0, 7.8Hz), 8.12(1H, dd, J=1.0, 7.8Hz), 8.20(1H, dd, J=5.9, 7.8Hz), 8.35(1H, t, J=2.0Hz), 8.61(1H, d, J=16.6Hz).

【0061】

本発明の一般式 (1) で表される化合物を有効成分として含有する農園芸用殺虫剤は、水稻、果樹、野菜、その他作物及び花卉などを加害する各種農林、園芸、貯穀害虫や衛生害虫あるいは線虫などの害虫防除に適しており、例えば、リンゴコカクモンハマキ (*Adoxophyes orana fasciata*)、チャノコカクモンハマキ (*Adoxophyes* sp.)、リンゴコシנקイ (*Grapholita inopinata*)、ナシヒメシנקイ (*Grapholita molesta*)、マメシנקイガ (*Leguminivora glycinivorella*)、クワハマキ (*Olethreutes mori*)、チャノホソガ (*Caloptilia thevivora*)、リンゴホソガ (*Caloptilia zachrysa*)、キンモンホソガ (*Phyllonorycter ringoniella*)、ナシホソガ (*Spulerrina astaurola*)、モンシロチョウ (*Pieris rapae crucivora*)、オオタバコガ類 (*Heliothis* sp.)、コドリナ (*Laspeyresia pomonella*)、コナガ (*Plutella xylostella*)、リンゴヒメシנקイ (*Argyresthia conjugella*)、モモシנקイガ (*Carposina niponensis*)、ニカメイガ (*Chilo suppressalis*)、コブノメイガ (*Cnaphalocrocis medinalis*)、チャマダラメイガ (*Ephestia elutella*)、クワノメイガ (*Glyphodes pyloalis*)、サンカメイガ (*Scirpophaga incertulas*)、イチモンジセセリ (*Parnara guttata*)、アワヨトウ (*Pseudaletia separata*)、イネヨトウ (*Sesamia inferens*)、ハスモンヨトウ (*Spodoptera litura*)、シロイチモンジヨトウ (*Spodoptera exigua*) などの鱗翅目害虫、フタテンヨコバイ (*Macrostelus fascifrons*)、ツマグロヨコバイ (*Nephotettix cincticeps*)、トビイロウンカ (*Nilaparvata lugens*)、ヒメトビウンカ (*Laodelphax striatellus*)、セジロウンカ (*Sogatella furcifera*)、ミカンキジラミ (*Diaphorina citri*)、ブドウコナジラミ (*Aleurolobus taenabae*)、タバココナジラミ (*Bemisia tabaci*)、オンシツコナジラミ (*Trialetodes vaporariorum*)、ニセダイコンナブラムシ (*Lipaphis erysimi*)、モモア

カアブラムシ(*Myzus persicae*)、ツノロウムシ(*Ceroplastes ceriferus*)、ミカンワタカイガラムシ(*Pulvinaria aurantii*)、ミカンマルカイガラムシ(*Pseudaonidia duplex*)、ナシマルカイガラムシ(*Comstockaspis perniciosus*)、ヤノネカイガラムシ(*Unaspis yanonen sis*)、などの半翅目害虫、ネグサレセンチュウ(*Pratylenchus* sp.)、ヒメコガネ(*Anomala rufocuprea*)、マメコガネ(*Popillia japonica*)、タバコシバンムシ(*Lasioderma serri corne*)、ヒラタキクイムシ(*Lyctus brunneus*)、ニジュウヤホシテントウ(*Epilachna vigintiotopunctata*)、アズキゾウムシ(*Callosobruchus chinensis*)、ヤサイゾウムシ(*Listroderes costirostris*)、コクゾウムシ(*Sitophilus zeamais*)、ワタミゾウムシ(*Anthonomus grandis grandis*)、イネミズソウムシ(*Lissorhoptrus oryzophilus*)、ウリハムシ(*Aulacophora femoralis*)、イネドロオイムシ(*Oulema oryzae*)、キスジノミハムシ(*Phyllotreta striolata*)、マツノキクイムシ(*Tomicus piniperda*)、コロラドポテトビートル(*Leptinotarsa decemlineata*)、メキシカンビートル(*Epilachna varivestis*)、コーンルートワーム類(*Diabrotica* sp.)などの甲虫目害虫、ウリミバエ(*Dacus(Bactrocera) dorsalis*)、イネハモグリバエ(*Agromyza oryzae*)、タマネギバエ(*Delia antiqua*)、タネバエ(*Delia platura*)、ダイズサヤタマバエ(*Asphondylia* sp.)、イエバエ(*Musca domestica*)、アカイエカ(*Culex pipiens pipiens*)などの双翅目害虫、ミナミネグサレセンチュウ(*Pratylenchus coffeae*)、ジャガイモシストセンチュウ(*Globodera rostochiensis*)、ネコブセンチュウ(*Meloidogyne* sp.)、ミカンネセンチュウ(*Tylenchulus semipenetrans*)、ニセネグサレセンチュウ(*Aphelenchus avenae*)、ハガレセンチュウ(*Aphelenchoides ritzemabosi*)などのハリセンチュウ目害虫、チャノキイロアザミウマ(*Scirtothrips dorsalis*)、キイロハナアザミウマ(*Thrips flavus*)、ネギアザミウマ(*Thrips tabaci*)などのアザミウマ目害虫、チャバネゴキブリ(*Blattella germanica*)、ワモンゴキブリ(*Periplaneta americana*)などの直翅目害虫などに対して殺虫効果を有するものである。

【0062】

本発明の一般式(1)で表される化合物を有効成分とする農園芸用殺虫剤は、水田作物、畑作物、果樹、野菜、その他の作物及び花卉などに被害を与える前記害虫に対して顕著な防除効果を有するものであるので、害虫の発生が予測される時期に合わせて、害虫の発生前または発生が確認された時点で、水田、畑、果樹、野菜、その他の作物、花卉などの水田水、茎葉または土壌に処理することにより本発明の農園芸用殺虫剤としての効果が得られるものである。

【0063】

本発明の農園芸用殺虫剤は、農薬製剤上の常法に従い、使用上都合の良い形状に製剤して使用するのが一般的である。すなわち、一般式(1)で表される化合物はこれらを適当な不活性担体に、または必要に応じて補助剤と一緒に適当な割合に配合して溶解、分離、懸濁、混合、含浸、吸着もしくは付着させ、適宜の剤形、例えば、懸濁剤、乳剤、液剤、水和剤、粒剤、粉剤、錠剤などに製剤して使用すればよい。本発明で使用できる不活性担体としては固体または液体のいずれであっても良く、固体の担体になりうる材料としては、例えば、ダイズ粉、穀物粉、木粉、樹皮粉、鋸粉、タバコ茎粉、クルミ殻粉、ふすま、繊維素粉末、植物エキス抽出後の残渣、粉碎合成樹脂などの合成重合体、粘土類(例えばカオリン、ベントナイト、酸性白土など)、タルク類(例えばタルク、ピロフィライトなど)、シリカ類(例えば珪藻土、珪砂、雲母、ホワイトカーボン〔含水微粉珪素、含水珪酸ともいわれる合成高分散珪酸で、製品により珪酸カルシウムを主成分として含むものもある。〕)、活性炭、イオウ粉末、軽石、焼成珪藻土、レンガ粉碎物、フライアッシュ、砂、炭酸カルシウム、リン酸カルシウムなどの無機鉱物性粉末、硫酸、燐安、硝安、尿素、塩安などの化学肥料、堆肥などを挙げることができ、これらは単独でもしくは二種以上の混合物の形で使用される。

【0064】

液体の担体になりうる材料としては、それ自体溶媒能を有するものの他、溶媒能を有さずとも補助剤の助けにより有効成分化合物を分散させることとなるものから選択され、例えば代表例として次に上げる担体を例示できるが、これらは単独でもしくは二種以上の

混合物の形で使用される。そのようなものとして、例えば水、アルコール類（例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコールなど）、ケトン類（例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノンなど）、エーテル類（例えばジエチルエーテル、ジオキサン、セロソルブ、ジイソプロピルエーテル、テトラヒドロフランなど）、脂肪族炭化水素類（例えばケロシン、鉱油など）、芳香族炭化水素類（例えばベンゼン、トルエン、キシレン、ソルベントナフサ、アルキルナフタレンなど）、ハロゲン化炭化水素類（例えばジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、クロロベンゼンなど）、エステル類（例えば酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピオン酸エチル、フタル酸ジイソブチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチルなど）、アミド類（例えばジメチルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなど）、ニトリル類（例えばアセトニトリルなど）を挙げることができる。

【0065】

他の補助剤としては、次に例示する代表的な補助剤を挙げることができ、これらの補助剤は目的に応じて使用され、単独で、ある場合は2種以上の補助剤を併用し、またある場合には全く補助剤を使用しないことも可能である。有効成分化合物の乳化、分散、可溶化および／または湿潤の目的のために界面活性剤が使用され、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル、ポリオキシエチレン高級脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン樹脂酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、アルキルアリアルスルホン酸塩、ナフタレンスルホン酸塩、リグニンスルホン酸塩、高級アルコール硫酸エステルなどの界面活性剤を示すことができる。また、有効成分化合物の分散安定化、粘着および／または結合の目的のために、次に例示する補助剤を使用することができ、例えば、カゼイン、ゼラチン、澱粉、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、アラビアゴム、ポリビニルアルコール、松根油、糠油、ベントナイト、リグニンスルホン酸塩などの補助剤を使用することができる。

【0066】

固体製品の流動性改良のために次に挙げる補助剤を使用することもでき、例えばワックス、ステアリン酸塩、燐酸アルキルエステルなどの補助剤を使用することができる。懸濁性製品の解こう剤として、例えばナフタレンスルホン酸縮合物、縮合燐酸塩などの補助剤を使用することもできる。消泡剤としては、例えばシリコン油などの補助剤を使用することもできる。

【0067】

さらに本発明の一般式(1)で表される化合物は2種以上の配合使用によって、より優れた殺虫活性を発現させることも可能であり、他の生理活性物質、例えばアレスリン、テトラメトリン、レスメトリン、フェノトリン、フラメトリン、ペルメトリン、シベルメトリン、デルタメトリン、シハロトリン、シフルトリン、フェンプロパトリン、トラロメトリン、シクロプロトリン、フルシトリネート、フルバリネート、アクリナトリン、テフルトリン、ビフェントリン、エンペントリン、ベータサイフルスリン、ゼータサイパーメスリン等の合成ピレスロイド系殺虫剤およびこれらの各種異性体あるいは除虫菊エキス；DVP、シアノホス、フェンチオン、フェニトロチオン、テトラクロルビンホス、ジメチルビンホス、プロバホス、メチルパラチオン、テメホス、ホキシム、アセフェート、イソフェンホス、サリチオン、DEP、EPN、エチオン、メカルバム、ピリダフェンチオン、ダイアジノン、ピリミホスメチル、エトリムホス、イソキサチオン、キナルホス、クロルピリホスメチル、クロルピリホス、ホサロン、ホスメット、メチダチオン、オキシデブロホス、バミドチオン、マラチオン、フェントレート、ジメトエート、ホルモチオン、チオメトン、エチルチオメトン、ホレート、テルブホス、プロフェノホス、プロチオホス、スルプロホス、ピラクロホス、モノクロトホス、ナレド、ホスチアゼート、等の有機リン系殺虫剤、NAC、MTMC、MIPC、BPMC、XMC、PHC、MPMC、エチオフェンカルブ、ペンダイオカルブ、ピリミカーブ、カルボスルファン、ペンフラカルブ、

メソミル、オキサミル、アルジカルブ等のカーバメート系殺虫剤、エトフェンプロックス、ハルフェンプロックス等のアリアルプロピルエーテル系殺虫剤、シラフルオフェン等のシリルエーテル系化合物、硫酸ニコチン、ポリナクチン複合体、アベルメクチン、ミルベメクチン、BT剤等の殺虫性天然物、カルタップ、チオシクラム、ベンズルタップ、ジフルベンズロン、クロルフルアズロン、テフルベンズロン、トリフルムロン、フルフェノクスロン、フルシクロクスロン、ヘキサフルムロン、フルアズロン、イミダクロプリド、ニテンピラム、アセタミプリド、ジノテフラン、ピメトロジン、フィプロニル、ブプロフェジン、フェニキシカルブ、ピリプロキシフェン、メトブレン、ハイドロブレン、キノブレン、エンドスルファン、ジアフェンチウロン、トリアズロン、テブフェノジド、ベンゾエピン等の殺虫剤、ジコホル、クロルベンジレート、フェニソプロモレート、テトラジホン、CPCBS、BPPS、キノメチオネート、アミトラズ、ベンゾメート、ヘキシチアゾックス、酸化フェンブタスズ、シヘキサチン、ジエノクロル、クロフェンテジン、ピリダベン、フェンピロキシメート、フェナザキン、テブフェンピラド、ピリミジナミン等の殺ダニ剤、その他殺菌剤、肥料、土壌改良材、植物成長調整剤等の植物保護剤や資材等と混合することによりさらに効力の優れた多目的組成物を作ることでもでき、また相乗効果も期待できる。

【0068】

なお、本発明の一般式(1)で表される化合物は光、熱、酸化等に安定であるが、必要に応じ酸化防止剤あるいは紫外線吸収剤、例えばBHT(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール)、BHA(ブチルヒドロキシアニソール)のようなフェノール誘導体、ビスフェノール誘導体、またフェニル- α -ナフチルアミン、フェニル- β -ナフチルアミン、フェネチジンとアセトンの縮合物等のアリアルアミン類あるいはベンゾフェノン系化合物類を安定剤として適量加えることによって、より効果の安定した組成物を得ることができる。

【0069】

本発明の一般式(1)で表される化合物の有効成分量は、通常粉剤では0.5~20重量%、乳剤では5~50重量%、水和剤では10~90重量%、粒剤では0.1~20重量%およびフロアブル製剤では10~90重量%である。一方それぞれの剤型における担体の量は、通常粉剤では60~99重量%、乳剤では40~95重量%、水和剤では10~90重量%、粒剤では80~99重量%、およびフロアブル製剤では10~90重量%である。また、補助剤の量は、通常粉剤では0.1~20重量%、乳剤では1~20重量%、水和剤では0.1~20重量%、粒剤では0.1~20重量%およびフロアブル製剤では0.1~20重量%である。

【0070】

各種害虫を防除するためにそのまま、または水などで適宜希釈し、もしくは懸濁させた形で病害防除に有効な量を当該害虫の発生が予測される作物もしくは発生が好ましくない場所に適用して使用すればよい。その使用量は種々の因子、例えば目的、対象害虫、作物の生育状況、害虫の発生傾向、天候、環境条件、剤型、施用方法、施用場所、施用時期などにより変動するが、一般に有効成分0.0001~5000ppm、好ましくは0.01~1000ppmの濃度で使用するのが好ましい。また、10aあたりの施用量は、一般に有効成分で1~300gである。

【0071】

次の実施例により本発明の代表的な実施例を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【実施例1】

【0072】

(1-1)

2, 6-ジブromo-4-ヘプタフルオロプロピルチオアニリンの製造

4-ヘプタフルオロプロピルチオアニリン0.77gをN, N-ジメチルホルムアミド15mlに加えた溶液に、N-ブromocoハク酸イミド0.98gを装入した。60℃で2

時間攪拌した後、エーテルと水を加えて有機層を分取した。有機層を水で2回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥し、溶媒を減圧下で留去して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン：酢酸エチル＝9：1）で精製することにより、目的物 1.19 g（収率 100%）を赤色油状物として得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) δ 4.93 (2H, brs), 7.66 (2H, s).

【0073】

(1-2)

N-(2,6-ジブロモ-4-ヘプタフルオロプロピルチオ)フェニル 3-ニトロベンズアミドの製造

実施例(1-1)で製造した2,6-ジブロモ-4-ヘプタフルオロプロピルチオアニリン 1.08 g、ピリジン 0.4 g をテトラヒドロフラン 20 ml に加えて室温で攪拌した溶液に、テトラヒドロフラン 20 ml に溶解した3-ニトロベンゾイルクロリド 0.55 g をゆっくりと滴下装入した。室温で10時間攪拌した後、酢酸エチルと水を反応溶液に加えた。分液操作を行ってから、有機層を分取して、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。この溶液を濾過して、その濾液を集め、溶媒を減圧下で留去して得られた残渣を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン：酢酸エチル＝4：1）で精製することにより、目的物 0.86 g（収率 48%）を白色固体として得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) δ 7.73 (1H, s, $J = 7.8\text{Hz}$), 7.77 (1H, t, $J = 7.8\text{Hz}$), 7.96 (2H, s), 8.31 (1H, d, $J = 7.8\text{Hz}$), 8.47-8.50 (1H, m), 8.79 (1H, t, $J = 2.0\text{Hz}$).

【0074】

(1-3)

N-(2,6-ジブロモ-4-ヘプタフルオロプロピルチオ)フェニル 3-アミノベンズアミドの製造

N-(2,6-ジブロモ-4-ヘプタフルオロプロピルチオ)フェニル 3-ニトロベンズアミド 0.97 g、塩化第一スズ無水物 0.95 g をエタノール 20 ml に加えて室温で攪拌した溶液に、濃塩酸 2 ml を加えて、60℃で1時間加熱攪拌した。室温に戻した後、反応溶液を水に注ぎ、炭酸カリウムを用いて中和操作を行った。酢酸エチルを加えて、不溶物を濾去した後、有機層を分取して無水硫酸マグネシウムで乾燥した。この溶液を濾過して、その濾液を集め、溶媒を減圧下で留去して得られた残渣を、ヘキサンで洗浄することにより、目的物 0.75 g（収率 81%）を白色固体として得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) δ 3.89 (2H, brs), 6.90 (1H, dt, $J = 2.5, 6.4\text{Hz}$), 7.28-7.30 (3H, m), 7.60 (1H, s), 7.93 (2H, s).

【0075】

(1-4)

N-(2,6-ジブロモ-4-ヘプタフルオロプロピルチオ)フェニル 3-(ベンゾイルアミノ)ベンズアミド(化合物 No. 11)の製造

N-(2,6-ジブロモ-4-ヘプタフルオロプロピルチオ)フェニル 3-アミノベンズアミド 0.10 g、ピリジン 0.02 g をテトラヒドロフラン 5 ml に加えて室温で攪拌した溶液に、テトラヒドロフラン 1 ml に溶解したベンゾイルクロリド 0.03 g を滴下装入した。室温で1時間攪拌した後、酢酸エチルと1N塩酸を加えて、有機層を分取した。有機層を飽和重曹水で1回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。この溶液を濾過して、その濾液を集め、溶媒を減圧下で留去して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー（ヘキサン：酢酸エチル＝3：1）で精製することにより、目的物 0.10 g（収率 67%）を白色固体として得た。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, ppm) δ 7.47-7.57 (4H, m), 7.78 (1H, d, $J = 7.8\text{Hz}$), 7.93 (2H, s), 7.99-8.01 (2H, m), 8.18 (1H, d, $J = 7.8\text{Hz}$), 8.33 (1H, t, $J = 2.0\text{Hz}$), 9.27 (1H, s), 9.65 (1H, s).

【実施例2】

【0076】

N-(2,6-ジブロモ-4-ヘプタフルオロプロピルチオ)フェニル 3-[(2-ク

ロロピリジン-3-イル)カルボニルアミノ]ベンズアミド(化合物No. 13)の製造
実施例1-3で製造したN-(2,6-ジブロモ-4-ヘプタフルオロプロピルチオ)フェニル 3-アミノベンズアミド0.15g、ピリジン0.03gをテトラヒドロフラン5mlに加えた溶液に、2-クロロニコチン酸クロリド塩酸塩0.05gを加えて、室温で4時間攪拌した。酢酸エチルを加えた後、飽和重曹水で2回洗浄し、溶媒を減圧下で留去した。析出した固体をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル=3:1)で精製することにより、目的物0.17g(収率92%)をアモルファスとして得た。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 7.44 (1H, dd, $J = 4.8, 7.8\text{Hz}$), 7.56 (1H, t, $J = 7.8\text{Hz}$), 7.80 (1H, d, $J = 7.8\text{Hz}$), 7.86 (1H, s), 7.92 (1H, d, $J = 7.3\text{Hz}$), 7.95 (2H, s), 8.23 (1H, dd, $J = 20., 7.9\text{Hz}$), 8.30 (1H, s), 8.41 (1H, s), 8.55 (1H, dd, $J = 2.0, 4.5\text{Hz}$).

【実施例3】

【0077】

(3-1)

N-(2,6-ジブロモ-4-ヘプタフルオロプロピルスルフィニル)フェニル 3-ニトロベンズアミドの製造

実施例(1-2)で製造したN-(2,6-ジブロモ-4-ヘプタフルオロプロピルチオ)フェニル 3-ニトロベンズアミド0.5gをクロロホルム15mlに加えて室温で攪拌した溶液に、m-クロロ過安息香酸0.5gを装入した。室温で2日間攪拌した後、亜硫酸水素ナトリウム水溶液を加え攪拌した。分液操作を行ってから、有機層を水酸化ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄し、溶媒を減圧下で留去して得られた残渣を、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(ヘキサン:酢酸エチル=4:1)で精製することにより目的物0.36g(収率70%)を白色固体として得た。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 7.76-7.82 (2H, m), 8.06 (1H, s), 8.29 (1H, s), 8.33-8.35 (1H, m), 8.49-8.53 (1H, m), 8.81 (1H, s).

【0078】

(3-2)

N-(2,6-ジブロモ-4-ヘプタフルオロプロピルスルフィニル)フェニル 3-アミノベンズアミドの製造

実施例(3-1)で製造したN-(2,6-ジブロモ-4-ヘプタフルオロプロピルスルフィニル)フェニル 3-ニトロベンズアミドを用いて、実施例1-3に記載の方法に従うことにより標記目的物を製造した。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 6.90-6.94 (1H, m), 7.28-7.33 (3H, m), 7.73 (1H, s), 8.02 (1H, s), 8.25 (1H, s).

【0079】

(3-3)

N-(2,6-ジブロモ-4-ヘプタフルオロプロピルスルフィニル)フェニル 3-(ベンゾイルアミノ)ベンズアミド(化合物No. 29)の製造

実施例(3-2)で製造したN-(2,6-ジブロモ-4-ヘプタフルオロプロピルスルフィニル)フェニル 3-アミノベンズアミドを用いて、実施例1-4に記載の方法に従うことにより標記目的物を製造した。

$^1\text{H NMR}(\text{CDCl}_3)$ δ 7.45-7.61 (4H, m), 7.77-7.79 (1H, m), 7.87-7.91 (3H, m), 8.01 (1H, s), 8.07-8.10 (1H, m), 8.15 (1H, s), 8.25 (1H, s), 8.38 (1H, s)

【実施例4】

【0080】

(4-1)

3-ベンゾイルアミノ安息香酸の製造

3-アミノ安息香酸1.37gと水酸化ナトリウム0.4gを水50mlに加えた溶液に、氷浴下、水酸化ナトリウム0.4gを水5mlに溶かした溶液と安息香酸クロリド1.41gとを同時に滴下し、室温で6時間、攪拌した。1N塩酸水溶液を加えて反応液をp

H 1 とした後、析出物を濾取することにより、目的物 1.92 g (収率 80%) を白色結晶として得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) δ 7.40-7.56 (5H, m), 7.78 (1H, d, $J=7.8\text{Hz}$), 8.00 (2H, d, $J=8.3\text{Hz}$), 8.15 (1H, d, $J=7.8\text{Hz}$), 8.35 (1H, t, $J=2.0\text{Hz}$), 9.89 (1H, s).

【0081】

(4-2)

3-ベンゾイルアミノ安息香酸クロリド (化合物 No. 55) の製造

実施例 (4-1) で製造した 3-ベンゾイルアミノ安息香酸 1.5 g をトルエン 10 ml に懸濁した溶液に塩化チオニル 2 ml を加えて、2 時間加熱還流した。室温に戻した後、溶媒を減圧下で留去して、目的物 1.53 g (95%) を白色結晶として得た。

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) δ 7.51-7.62 (4H, m), 7.90 (2H, d, $J=7.3\text{Hz}$), 7.93 (1H, s), 7.97 (1H, s), 8.15 (1H, dt, $J=1.0, 5.9\text{Hz}$), 8.28 (1H, t, $J=2.0\text{Hz}$).

【0082】

(4-3)

N-(4-ヘptaフルオロプロピルチオ-2, 6-ジメチル)フェニル 3-(ベンゾイルアミノ)ベンズアミド (化合物 No. 14) の製造

4-ヘptaフルオロプロピルチオ-2, 6-ジメチルアニリン 0.1 g とピリジン 0.03 g をテトラヒドロフラン 5 ml に加えて室温で攪拌した溶液に、テトラヒドロフラン 1 ml に溶解した実施例 (4-2) で製造した 3-ベンゾイルアミノ安息香酸クロリド 0.09 g を滴下装入した。室温で 1 時間攪拌した後、酢酸エチルと 1 N 塩酸を加えて、有機層を分取した。有機層を飽和重曹水で 1 回洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。この溶液を濾過して、その濾液を集め、溶媒を減圧下で留去して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー (ヘキサン: 酢酸エチル = 3: 1) で精製することにより、目的物 0.10 g (収率 53%) を白色固体として得た。

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$, ppm) δ 2.31 (6H, s), 7.41 (2H, s), 7.50-7.67 (5H, m), 7.71 (1H, d, $J=7.8\text{Hz}$), 7.87-7.90 (3H, m), 8.07 (1H, s), 8.31 (1H, s).

【0083】

次に、本発明の一般式 (1) で表される化合物が優れた殺虫活性を有することを明確にするために、以下の試験例を示し、具体的に説明する。

【0084】

前記第 1 表から第 3 表に示した化合物の中から、以下の代表的な化合物について、殺虫効果確認試験に供試した。試験した化合物についてその試験結果を以下に示す。

【0085】

[試験例 1]

ハスモンヨトウ (*Spodoptera litura*) に対する殺虫試験

試験化合物を所定濃度に希釈した薬液にキャベツ (四季穫) 葉片を 30 秒間浸漬し風乾後、7 cm のポリエチレンカップに入れハスモンヨトウ 2 齢幼虫を放虫した。25℃恒温室にて放置し、3 日後に生死虫数を調査した。1 区 5 匹 2 連制で行った。

その結果、100 ppm において、化合物番号 3、4、7、8、10、11、12、13、14、16、20、21、22、23、26、27、29、30、32、33、34、35、36、51 が 70% 以上の死虫率を示した。

【0086】

[試験例 2]

コナガ (*Plutella xylostella*) に対する殺虫試験

試験化合物を所定濃度に希釈した薬液にキャベツ (四季穫) 葉片を 30 秒間浸漬し風乾後、7 cm のポリエチレンカップに入れコナガ 2 齢幼虫を放虫した。25℃恒温室にて放置し、3 日後に生死虫数を調査した。1 区 5 匹 2 連制で行った。

その結果、100 ppm において、化合物番号 3、7、8、10、11、12、13、14、16、20、21、22、23、26、27、29、30、32、33、34、35、36、51 が 70% 以上の死虫率を示した。

【0087】

[比較試験例 1]

N-(4-ヘプタフルオロプロピルチオ-2-メチル)フェニル 3-(ベンゾイルアミノ)ベンズアミドを用いた殺虫試験

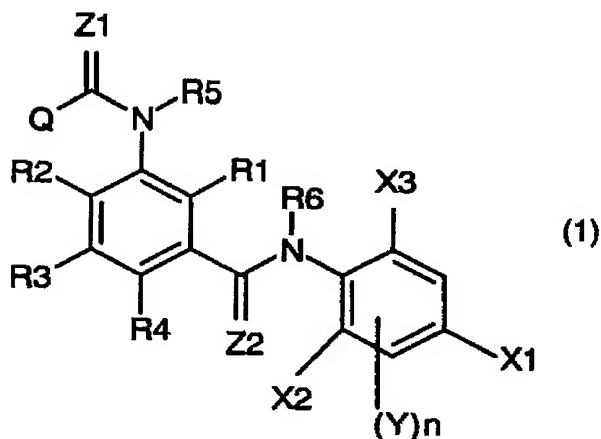
対象薬剤として標記化合物を試験例 1 及び 2 に供試したが、同条件下での殺虫活性は確認できなかった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い効果を有する農園芸用有害生物防除剤を提供する。

【解決手段】 一般式 (1)



{式中、Z1、Z2は互いに独立して、酸素原子または硫黄原子を示し、R1、R2、R3、R4は互いに独立して、水素原子、C1～C3アルキル基、トリフルオロメチル基、ヒドロキシ基、アミノ基、ハロゲン原子を示し、R5、R6は互いに独立して水素原子、C1～C3アルキル基を示し、Yは水素原子、C1～C3アルキル基、ハロゲン原子を示し、nは1～2であり、X1はC1～C6パーフルオロアルキルチオ基、C1～C6パーフルオロアルキルスルフィニル基、またはC1～C6パーフルオロアルキルスルホニル基を示し、X2、X3は互いに独立してC1～C3アルキル基、トリフルオロメチル基、ハロゲン原子を示し、Qはフェニル基、同一または異なっても良く、1以上の置換基を有する置換フェニル基、ナフチル基、複素環基、同一または異なっても良く、1以上の置換基を有する置換複素環基であることを示す。} で表される化合物およびこれを有効成分として含有する農園芸用殺虫剤。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 2 0 9 0 0 2

ページ： 1/E

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 5 8 8 7]

1. 変更年月日 2 0 0 3 年 1 1 月 4 日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都港区東新橋一丁目 5 番 2 号

氏 名 三井化学株式会社